



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102844310 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201180008055. 1

(22) 申请日 2011. 01. 26

(30) 优先权数据

10001035. 4 2010. 02. 02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/000320 2011. 01. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2011/107188 EN 2011. 09. 09

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 P·穆帕 R·波斯特玛

B·范登伯格 J·斯托克

H·维德尔赫德 H·劳什

J·沙伦伯格 S·伯恩哈特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C07D 301/12(2006. 01)

B01D 17/02(2006. 01)

B01F 5/06(2006. 01)

B01J 19/18(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5329024 A, 1994. 07. 12, 实施例 1、4, 说明书第 2 栏第 1-35 行, 说明书第 5 栏第 54-60 行, 说明书第 6 栏第 1-16 行.

US 5155274 A, 1992. 10. 13, 说明书第 1 栏第 49-59 行, 第 2 栏第 44 行, 第 4 栏第 63-68 行, 第 25 栏实施例 44, 第 26 栏实施例 48.

CN 1900071 A, 2007. 01. 24, 全文.

CN 101568555 A, 2009. 10. 28, 全文.

WO 2004048353 A1, 2004. 06. 10, 全文.

Dirk E. De Vos 等. Epoxidation of Terminal or Electron-deficient Olefins with H₂O₂, catalysed by Mn-trimethyltriazacyclonane Complexes in the Presence of an Oxalate Buffer. 《Tetrahedron Letters》. 1998, 第 39 卷 (第 20 期), 第 3221-3224 页.

Norbert Hofmann 等. Liquid-Liquid Biphasic, Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Allyl Chloride with Trichlorosilane using an Ionic Liquid Catalyst Phase in a Continuous Loop Reactor. 《Advanced Synthesis & Catalysis》. 2008, 第 350 卷 (第 16 期), 第 2604 页, Figure 2, Figure 3.

审查员 李占成

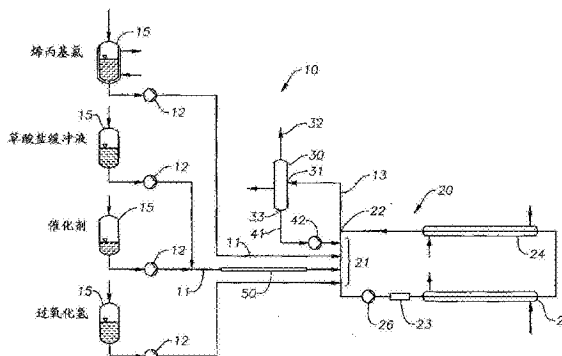
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制造 1, 2- 环氧化物的方法和实施所述方法的设备

(57) 摘要

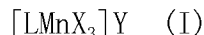
提供了用于形成环氧化物化合物的装置和方法。在一种实施方式中, 提供了制造环氧化物的方法, 包括添加氧化剂、水溶性锰络合物和末端烯烃以形成多相反应混合物, 使末端烯烃与氧化剂在具有至少一个有机相的多相反应混合物在水溶性锰络合物的存在下反应, 将反应混合物分离成至少一个有机相和水相, 以及再利用至少部分水相。本发明还设计实施上述方法的设备。



CN 102844310 B

1. 制造环氧化物的方法,包括:

a) 添加过氧化氢、水溶性锰络合物、和末端烯烃以形成多相反应混合物,其中该末端烯烃与过氧化氢的摩尔比为 12:1-1:1,其中该水溶性锰络合物为式 (I) 的单核物质:



或式 (II) 的双核物质:



其中 Mn 为锰;L 或各个 L 独立地为多齿配体,各个 X 独立地为配合物质和各个 $\mu\text{-X}$ 独立地为桥接配合物质,并且其中 Y 为非配合抗衡离子;

b) 使该末端烯烃与过氧化氢在具有至少一个有机相的多相反应混合物中在该水溶性锰络合物的存在下反应;

c) 将步骤 b) 中获得的多相反应混合物分离成至少一个有机相和水相,其中该水相包含所述水溶性锰络合物;以及

d) 再利用至少部分水相,其中对于所述水溶性锰络合物来说,各个 X 独立地选自:RO、Cl、Br、I、F、NCS、 N_3 、 I_3 、 NH_3 、 NR_3 、RCOO、 RSO_3 、 RSO_4 、OH、 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、HOO、 H_2O 、SH、CN、OCN、和 S_4^{2-} 和它们的组合,R 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 芳基、苄基和它们的组合,

其中 $\mu\text{-X}$ 独立地选自:RO、Cl、Br、I、F、NCS、 N_3 、 I_3 、 NH_3 、 NR_3 、RCOO、 RSO_3 、 RSO_4 、OH、 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、HOO、 H_2O 、SH、CN、OCN、和 S_4^{2-} 和它们的组合,R 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 芳基、苄基和它们的组合,

其中 Y 为非配合抗衡离子,其选自 RO、Cl、Br、I、F、 SO_4^{2-} 、RCOO、 PF_6 、乙酸根、甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根和它们的组合,R 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 芳基、苄基和它们的组合,n 为 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a) 包括以下子步骤:

a1) 向该反应混合物加入作为水相组分的过氧化氢和水溶性锰络合物;以及

a2) 将末端烯烃分散到水相中。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述反应在多相反应混合物的水相中进行。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中再利用至少部分水相包括将步骤 c) 中获得的至少一部分水相再循环到步骤 a)。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中水性组分与再利用水相的水再循环比为 10:1-1:10。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述水再循环比为 1:3.5。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中末端烯烃在 20°C 的最大溶解度为 100g/L。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述水相进一步包含缓冲液体系,pH 范围在 1-5,并且将缓冲液作为水性组分加入反应混合物。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述反应在 -5°C 至 40°C 的温度进行。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述末端烯烃选自烯丙基溴、烯丙基氯和乙酸烯丙酯,并且所述反应在 -5°C 至 40°C 的温度进行。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述末端烯烃为丙烯,并且所述反应在 -5°C 至 40°C 的温度进行。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中水溶性锰络合物与过氧化氢的摩尔比为 1:10-1:10,000,000。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述过氧化氢为过氧化氢或其前体。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述水相的 pH 范围在 1-5。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中水性组分与再利用的水相的水循环之比范围在 2:1-1:5。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中各多齿配体独立地选自在骨架中含有至少 7 个原子的非环状化合物, 或在环中含有至少 9 个原子的环状化合物, 其中各多齿配体具有 3 个氮原子, 其中氮原子由至少两个碳原子分开。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中多齿配体包括三氮杂环壬烷或取代的三氮杂环壬烷。

18. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中再利用至少部分水相包括将至少部分的分离的水相供应到第二反应器, 或将至少部分的分离的水相再循环到所述反应器, 或以上两者。

制造 1, 2- 环氧化物的方法和实施所述方法的设备

技术领域

[0001] 本发明涉及在作为氧化催化剂的水溶性锰络合物的存在下制造 1, 2- 环氧化物并涉及实施所述方法的设备。

[0002] 发明背景

[0003] 公布的欧洲专利申请 EP 2149569 中描述了一种制造 1, 2- 环氧化物的方法。它描述了使用水溶性锰络合物作为氧化催化剂进行末端烯烃的催化氧化。

[0004] 所述方法在多相中进行, 例如两相体系, 即包含有机相和水相的体系, 有机相可为液相或气相。实际的反应在水相中进行, 而所得环氧化物产物从水相分离进入有机相, 这是由于有机相的低溶解度、或由有机相萃取或汽提。为此, 1, 2- 环氧化物以高转化数 (TON) 进行, 并且有高的朝向 1, 2- 环氧化物的选择性, 以及改进的分离产生的 1, 2- 环氧化物的容易性。

[0005] 典型地, 用于实现以上优点的催化剂体系包含与一个或多个配体配合的一个或多个锰原子。特别有利的是双核锰络合物。作为上述制造 1, 2- 环氧化物的实例, 参考欧洲专利申请公布 EP 2149570, 其描述了烯丙基氯的氧化以制备表氯醇。EP 2149569 进一步不指出, 该方法可在反应器中进行, 但对此没有详细说明。但是, 发现在 1, 2- 环氧化物的分离后, 留下的水相包含活性催化剂级分。EP 2149569 没有描述对该级分的任何进一步利用, 这说明一部分催化剂被浪费了, 这不是有效率的。关于制造环氧丙烷的另一实例在未公布的欧洲专利申请 09075528 中给出。

发明内容

[0006] 因此本发明的目的是提供具有改进的催化剂效率的方法。

[0007] 本发明的另一目的是提供具有改进的朝向产物的选择性的方法。

[0008] 本发明的又一目的是提供对分离和纯化步骤的能量需要低的方法。

[0009] 本发明的再一目的是提供用于制造 1, 2- 环氧化物的设备, 例如反应器。

[0010] 本发明的再又一目的提供反应器, 该反应器尽可能的小, 同时同样具有改进的每反应器体积的产率。

[0011] 一个或多个上述目的通过制造环氧化物的方法实现, 该方法包括添加氧化剂、水溶性锰络合物、和末端烯烃以形成多相反应混合物, 其中该水溶性锰络合物为通式 (I) 的单核物质: $[LMnX_3]Y(I)$, 或通式 (I I) 的双核物质: $[LMn(\mu-X)_3MnL](Y)_n(I I)$, 其中 Mn 是锰; L 或各 L 独立地为多齿配体, 各个 X 独立地为配合物质和各个 $\mu-X$ 独立地为桥接配合物质, 并且其中 Y 为非配合抗衡离子, 使末端烯烃与氧化剂在具有至少一个有机相的多相反应混合物中在水溶性锰络合物的存在下反应, 将反应混合物分离成至少一个有机相和水相, 和再利用至少部分水相。

附图说明

[0012] 以下是对附图的简要说明, 其中相同数字表示相同元件。

[0013] 图 1 展示了制造表氯醇的设备的实施方式的示意表示。

具体实施方式

[0014] 本发明是基于分离的水相含有仍有活性的催化剂的情况。这使本发明的发明人洞察到,再利用至少部分包含催化剂的分离的水相,使得更有效使用催化剂,以及在接下来的分离步骤中更低的能量消耗。良好分散的两相反应体系与水相再利用的组合可提供高的转化数(TON),一摩尔催化剂可以在失活前转化的末端烯烃摩尔数。所述组合可进一步为接下来的分离和纯化步骤带来最小化的能量消耗,对所有原材料来说朝向产物的高选择性并有效地利用反应器体积,从而得到复杂程度较低的方法。接下来更详细地讨论本发明。

[0015] 该方法在具有水相和至少一个有机相的多相体系中进行。末端烯烃 d 氧化(步骤 a)) 相信是在水相中进行,而有机相据信从水相萃取或汽提产生的 1,2-环氧化物。本发明的发明人发现,有机相含有很少或没有水溶性副产物和催化剂。有利地使用在水中的溶解度有限的末端烯烃,例如,烯丙基氯和乙酸烯丙酯,而不是常规使用的烯丙醇。多相体系可通过将具有有限溶解度的末端烯烃以大于溶解在水相中的量加入到水相而产生。优选的末端烯烃的最大溶解度为约 100g/L(在 20°C),更优选 0.01-100g/L。

[0016] 反应器内的有机相与水相的体积比,以及各相之间的接触程度是催化剂体系性能中的重要参数。如果有机相的量太高,水相不再是连续相。在这样的情况下,各成分的混合可能不足。这说明,末端烯烃的转化率显著降低。另一方面,如果反应器内的水相相对于有机相的量来说太高,水相中的末端烯烃浓度相对于氧化剂浓度会太低。这可导致产生不需要的副产物和催化剂失活。因此,反应器内水相与有机相的体积比优选为 10:1-1:5,以形成乳液作为最大极限。

[0017] 上述限制也会受混合程度的影响。实践中,这表明,有机相需要良好地分散在连续的水相中,例如以液滴的形式,优选尽可能小,例如,小于 3mm。

[0018] 在有机相分散于水相后,末端烯烃和氧化剂反应在催化剂的存在下的反应(催化氧化)可进行(步骤 a))。所得反应混合物从反应器排出。排出的反应混合物包含产物和未反应的起始材料。使排出的反应混合物静置成为其分开的相,即水相和至少一个有机相。至少一个有机相可包含两个有机相,如一个位于水相之下和一个位于水相之上。

[0019] 本发明的发明人令人惊奇地发现,水相含有仍有活性的催化剂。分离的水相含有的催化剂可以被再利用,从而提高催化剂效率。

[0020] 相信有利的是,水相含有至少痕量的末端烯烃。不束缚于任何理论,据信末端烯烃的存在使催化剂保持活性,而且据信没有末端烯烃的存在和/或由于环氧化物和/或氧化剂的存在并且没有末端烯烃存在,活化催化剂的活性降低。冷却也可用于减少催化剂效率的下降。

[0021] 水相可以通过将至少一部分(部)分离的水相进料到下一反应器或通过再循环至少一部分分离的水相到同一反应器(步骤 d))来再利用。优选地,该至少一部分水相被再循环到反应混合物中。这样,再循环水相中存在的催化剂不会被排出,而是被有效地再次使用。

[0022] 当所述方法运行时,每单位时间,将一定体积的水性起始材料,如氧化剂、催化剂、和根据需要的缓冲液供入到反应混合物(步骤 a))。

[0023] 这些水性起始材料被称作水性组分。同时,每单位时间,还将一定体积的分离的水相再循环到反应混合物中。水性组分体积与加入反应混合物的再循环水相体积的质量比在这里被称作水再循环比。为了实现再循环催化剂的有利效果,所述水再循环比优选为 10:1-1:10,更优选 2:1-1:5 和最优选 1:3.5。此外,湍流条件如水相的高速率将防止分散在所述介质中的有机液滴的聚集。

[0024] 末端烯烃与氧化剂的摩尔比在本发明的方法中是非常重要的。末端烯烃与氧化剂的摩尔比可为大于 1:2。优选地,该比例为 12:1-1:1。更优选地,该比例可为 1:1、1.2:1、2:1、或 4:1,或 2:1-12:1。如果使用太多的氧化剂,则朝向 1,2-环氧化物的选择性下降,这是由于产生了不需要的副产物。相对于末端烯烃的太多的氧化剂的另一后果是快速的催化剂失活。如果使用的氧化剂不足,则转化数不理想。因此,这与现有技术中所述的其中使用过量的氧化剂例即过氧化氢的漂白条件显著不同。为了确保最佳的过氧化物效率,氧化剂优选以约等于催化氧化反应速率的速率加入水相。

[0025] 反应(催化氧化)使用过氧化氢或其前体作为氧化剂来进行。过氧化氢具有强氧化性质。其通常在水溶液中使用。过氧化氢的浓度可变化,从 15%(例如,漂色头发的消费级别)到 98%(推进剂级别),优选 30-70%的工业级别。更优选地,过氧化氢的浓度为 70%。可使用的其它氧化剂有机过氧化物、过酸、及它们的组合。

[0026] 末端烯烃的反应(催化氧化)在水相中进行。水相的 pH 可为 1-8,如 2-5。水相可进一步包含缓冲液体系以将 pH 稳定在一定范围。例如,已发现有利的是,水相稳定在 1-8,更优选 2-5 的 pH。因此,该 pH 是(完全)低于在使用作为氧化剂的过氧化氢漂白烯烃时使用的 pH,其典型地在更碱性的条件下进行(例如,pH 用 NaHCO_3 调节到 9.0)。合适的或优选的范围可通过多种已知的酸-盐组合实现,其中优选的组合基于草酸-草酸盐、或乙酸-乙酸盐、马来酸-马来酸盐、和它们的组合。

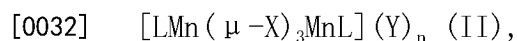
[0027] 水相可进一步包含少量(如果有的话)其它有机化合物。水相还可含有少量助溶剂,例如用于提高烯烃的溶解度。合适的助溶剂包括,例如,丙酮、甲醇、和其它水溶性醇。助溶剂可以例如保持两相体系的量使用,优选 <10 重量% 的量。

[0028] 水性反应介质还可含由相转移剂和/或表面活性剂,尤其是使用的末端烯烃具有低溶解度(例如低于 0.1g/L 水)时。可用于本发明的方法中的已知的相转移剂包括季烷基铵盐。可用于本发明的方法中的已知的表面活性剂包括非离子表面活性剂如 Triton X100™,其可购自 Union Carbide。

[0029] 包含水溶性锰络合物的催化剂体系如下说明。氧化催化剂为水溶性锰络合物。有利地,锰络合物包括通式 (I) 的单核物质:



[0031] 通式 (II) 的双核物质:



[0033] 其中 Mn 为锰;L 或各个 L 独立地为多齿配体,优选含有 3 个氮原子的环状或非环状化合物;各个 X 独立地为配合物质和各个 $\mu\text{-X}$ 独立地为桥接配合物质,选自:RO、Cl、Br、I、F、NCS、 N_3 、 I_3 、 NH_3 、 NR_3 、RCOO、 RSO_3 、 RSO_4 、OH、 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、HOO、 H_2O 、SH、CN、OCN、和 S_4^{2-} 和它们的组合,其中 R 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 基团,其选自烷基、环烷基、芳基、苄基和它们的组合,并且 Y 为非配合抗衡离子,其选自 RO、Cl、Br、I、F、 SO_4^{2-} 、RCOO、 PF_6 、乙酸根、甲苯磺酸

根、三氟甲磺酸根 (CF_3SO_3) 和它们的组合,其中 R 仍然是 C_1 - C_{20} 基团,其选自烷基、环烷基、芳基、苄基和它们的组合。非配合抗衡离子 Y 可为络合物提供电荷中性,并且 n 值取决于阳离子络合物和阴离子抗衡离子 Y 的电荷,例如, n 可为 1 或 2。在一种实施方式中, CH_3COO 或 PF_6 离子可用作非配合抗衡离子。合适本发明的配体是在骨架中含有至少 7 个原子的非环状化合物,或在环中含有至少 9 个原子的环状化合物,它们均具有由至少两个碳原子分开的氮原子。优选的一类配体是基于(取代的)三氮杂环壬烷(“Tmcn”)。优选的配体是 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(“TmTmcn”)。

[0034] 双核锰络合物被认为是优选的,因为它们更高的活性和水中溶解度。优选的双核锰络合物是式 $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2](\text{Y})_n$ (与式: $[\text{LMn}(\mu\text{-O})_3\text{MnL}](\text{Y})_n$ 相同) 的那些,其中 n 为 2, L 和 Y 具有上述含义,优选 TmTmcn 配体,和 PF_6 或乙酸根 (CH_3CO_2 , 下文称为 OAc) 作为抗衡离子。催化剂体系包含上述水溶性锰络合物。用于本发明的优选的络合物包括 1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(“TmTmcn”)作为优选的一个或多个配体。该配体可购自 Aldrich。

[0035] 锰络合物以催化有效量使用。典型地,催化剂以催化剂 (Mn) 与氧化剂 1:10-1:10,000,000, 优选 1:100-1:1,000,000, 最优选 1:1000-1:100,000 的摩尔比使用。方便起见,当考虑到水性介质的体积时,催化剂的量还可以以其浓度表示。例如,它可以 0.001-10mmol/L, 优选 0.01-7mmol/L 和最优选 0.01-2mmol/L 的摩尔浓度(基于 Mn) 来使用。

[0036] 催化氧化的反应条件可由本领域技术人员快速确定。反应是放热的,可能需要对反应混合物的冷却。反应优选在 -5°C - 40°C 中任何点的温度进行,取决于物理参数,如所用末端烯烃的熔点和沸点。

[0037] 根据本发明,所用末端烯烃为可环氧化的烯烃,其可被官能化。末端烯烃在工艺条件下可为液体,例如,烯丙基氯或液化丙烯,但也可作为气体,例如气态丙烯。

[0038] 合适的末端烯烃的实例包括末端烯属不饱和化合物。在一种实施方式中,末端烯属不饱和化合物可具有至少一个不饱和 $-\text{C}=\text{C}-$ 键,如至少一个不饱和 $-\text{C}=\text{CH}_2$ 基团。烯属不饱和化合物可包含 1 个以上不饱和 $-\text{C}=\text{C}-$ 键。此外,不饱和 $-\text{C}=\text{C}-$ 键不必是端基。端位烯属不饱和化合物可具有一个或多个端位 $-\text{C}=\text{CH}_2$ 键。

[0039] 因此,末端烯属不饱和化合物合适的实例包括以下化合物:

[0040] $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$

[0041] $\text{R}'-(\text{CH}=\text{CH}_2)_n$

[0042] $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}_2$

[0043] $\text{Y}-(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$

[0044] 其中 R 为具有 1 个以上碳原子的基团,其任选地包括 1 个以上杂原子(例如氧、氮或硅); R' 为具有 1 个以上碳原子的多价基团,其任选地包括 1 个以上杂原子,其中 n 对应于该多价基团的价态; X 为卤素原子,和 Y 为氧原子。

[0045] 特别有利的是选自以下的烯属不饱和化合物:

[0046] (a) 氯乙烯或烯丙基氯;

[0047] (b) 1-烯烃,优选丙烯;

[0048] (c) 单、二或多元醇的单、二或多烯丙基醚;

[0049] (d) 单、二或多元醇的单、二或多乙烯基醚；

[0050] (e) 单、二或多元酸的单、二或多烯丙基酯；

[0051] (f) 单、二或多元酸的单、二或多乙烯基酯；

[0052] (g) 二乙烯基醚或二烯丙基醚。

[0053] 末端烯烃可在水中具有有限的溶解度，例如，末端烯烃在水相中的最大溶解度可为在 20°C 约 100g/L，更优选在 20°C 0.01-100g/L。

[0054] 在本发明更优选的实施方式中，末端烯烃选自烯丙基溴、烯丙基氯和乙酸烯丙酯。在本发明最优选的实施方案中，烯丙基氯用于制造表氯醇，因为产生的表氯醇有商业利益并容易分离。

[0055] 根据本发明另一优选的实施方式，末端烯烃为丙烯，从而制造环氧丙烷，并且反应在 -5°C -40°C 的温度进行。丙烯优选相对于氧化剂过量使用。

[0056] 根据本发明再一实施方式，缓冲液（如果有）和氧化催化剂作为预混合的混合物供入步骤 a）。

[0057] 本发明的另一方面涉及实施上述制造 1, 2- 环氧化物的方法的设备。根据本发明，该设备包括用于进行催化氧化的反应器，其具有用于将氧化剂、氧化催化剂、任选的缓冲液和末端烯烃进料到该反应器的入口，和用于将反应混合物从所述反应器排出的出口；连接到反应器出口用于将反应混合物分离成至少一个有机相和水相的分离装置；用于将分离装置中分离的水相的一部分再循环的再循环装置；用于将末端烯烃分散到水相中的分散装置；和用于控制催化氧化过程的温度的冷却装置。

[0058] 根据本发明，该设备包含用于实施所述方法的具有入口和出口的反应器。反应物经由反应器入口供入反应器，而反应混合物经由反应器出口排出。该设备进一步包含连接到反应器出口用于将反应混合物分离成如上说明的至少一个有机相和水相的分离装置。优选地，该分离装置包含直接的液体到液体的分离器，如沉降槽，因为产物形成至少一个分离的有机相，当静置时该相从水相分离。还可以使用其它设备，如水力旋流器。

[0059] 将水相经由反应器入口再循环到反应器中。这样的再循环装置可具有简单的设计，例如连接分离装置的水相出口和反应器入口并配有将水相输送到反应器中的泵的管子。这里需要注意，本领域技术人员将了解，根据本发明的反应器配备有标准的工艺技术元件，例如泵、阀门和控制机构。

[0060] 根据本发明的反应器进一步包含用于将末端烯烃有机相分散到水相中的分散装置和用于控制催化氧化的温度的冷却装置，因为其本质是放热的。

[0061] 关于反应器类型，多种反应器设计适于实施根据本发明的方法。该反应器可为塞流反应器 (PFR)。由于需要高的分散速度和长的停留时间，本发明中使用的 PFR 会是非常长的 PFR。反应器还可为连续的搅拌罐式反应器 (CSTR)。当使用 CSTR 时，需要特别注意将末端烯烃分散到水相中。

[0062] 根据本发明的优选实施方式，催化氧化还可在环管反应器中进行。在环管反应器中，反应混合物被循环。当环管反应器的循环速率为水性组分和末端烯烃供入速率（即进料速率）的约 15 倍时，环管反应器可以形容为是 CSTR，因为有高度的返混。在本发明的方法中使用环管反应器的优点在于，其允许在紧凑的反应器设计中良好地限定与分散装置组合的泵送体系的混合性质。

[0063] 根据本发明再一优选的实施方式,分散装置为静态混合器,由于该混合器会提供在连续的水相中有机液滴的最大破裂。

[0064] 根据本发明的另一实施方式,新鲜的氧化剂和烯烃通过分布在反应器外壳上的多个入口部件以再细分的部分供入水相到达反应器。

[0065] 本发明进一步由图 1 的装置说明,其显示了制造表氯醇的设备的实施方式的示意表示。

[0066] 在这里需要注意,本领域技术人员面对构建用于实施根据本发明的方法的设备的任务时,将了解到,该设备的所有工艺技术元件都由常见的一般工艺技术知识来构建和运行。

[0067] 在该实施方式中,设备 10 包括环管反应器 20,其包含入口 21 和出口 22。置于分开的进料罐 15 的过氧化氢、作为氧化催化剂的水溶性锰络合物、草酸盐缓冲溶液和烯丙基氯供入反应器 20。反应物从进料罐 15 经由进料导管 11 通过进料泵 12 的装置输送到反应器入口 21。预混合装置 50 可设置在入口 21 和一个或多个进料泵 12 之间以预混后一些组分,如图 1 中的催化剂和草酸盐缓冲液。反应器入口 21 有利地包括多个入口端口,每种反应物一个端口。反应混合物经由反应器出口 22 从反应器 20 排放到分离装置 30 中。反应器出口 22 和分离装置 30 经由排放导管 13 连接。分离装置 30 包括分离入口 31,反应混合物经由分离入口 31 供应到分离装置 30。在分离装置 30 中,使至少一个有机相和水相进行相分离。包含表氯醇的有机相经由产物出口 32 从分离装置 30 分开。

[0068] 分离装置 30 中的至少部分水相经由连接分离装置 30 的再循环出口 33 和反应器入口 21 的再循环导管 41 再循环到反应器 20。再循环 42 包含于再循环导管 41 中以输送水相。使用分散装置 23 将反应器 20 内的有机相分散在水相中。反应器 20 进一步包含用于输送反应混合物的反应器泵 26 和冷却反应混合物的冷却装置 24。所述冷却装置 24 可为例如水冷器或其它类型的换热装置。然而,冷却装置 24 类型的选择依据本领域技术人员的专业技能。

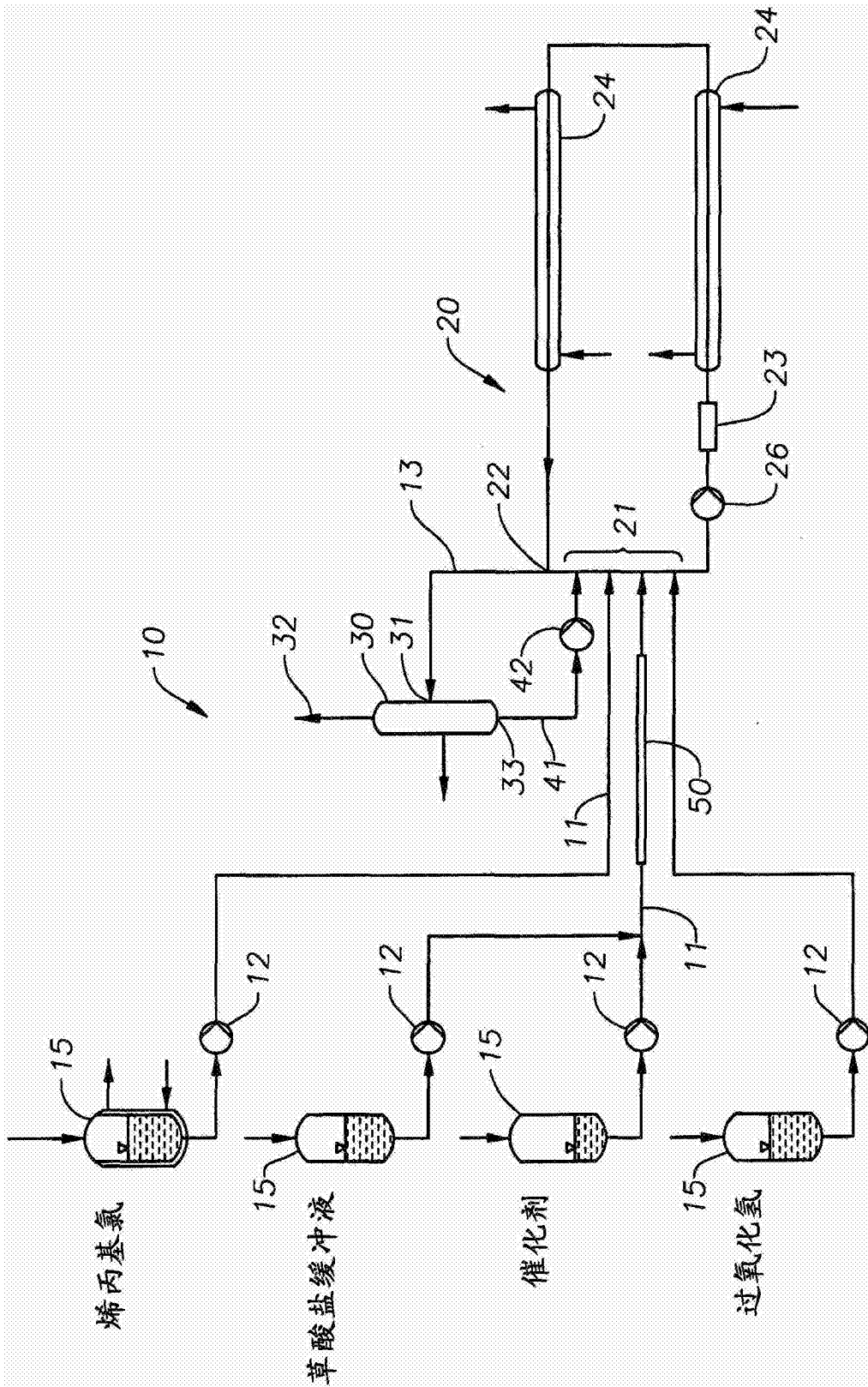


图 1